

УДК 536.46

Г.С. СТОЛЯРЕНКО, докт. техн. наук, **В.М ВЯЗОВИК**, канд. техн. наук,
О.В. ВОДЯНИК, К.І. ФРОЛОВ,

Черкаський державний технологічний університет, Україна

ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНА ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ГОРІННЯ ГАЗОПОДІБНОГО ПАЛИВА

Наведені теоретичні основи процесу горіння газоподібного палива на прикладі горіння вуглеводнів. Наведені результати досліджень і рішення математичної моделі з електрокаталітичної інтенсифікації горіння газоподібного палива.

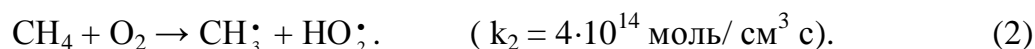
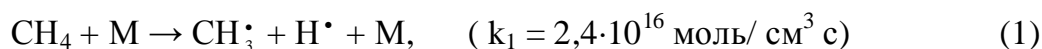
Theoretical bases of process of burning of gaseous fuel are resulted on the example of burning of methane. The results of researches and decision of mathematical model are resulted from electro-catalytic intensification of burning of gaseous fuel.

Вступ.

Горіння вуглеводнів при високих температурах є складним хімічним процесом. Можливо виділити деякі особливості, достатньо загальні для горіння усіх палив. Розглянемо процес горіння в різноманітних умовах – при малих і великих концентраціях радикалів. Перша ситуація характерна для процесів в передпламеневої зоні запалення; друга ситуація відповідає умовам стаціонарного полум'я на стабілізованих пальниках.

Під час запалення газоподібного палива при малих концентраціях радикалів механізм визначається конкуренцією процесів розгалуження і обриву ланцюгів, а реакції радикальної взаємодії не важливі. Це добре простежується шляхом аналізу чутливості при моделюванні процесів горіння. В процесі аналізу варіюються константа швидкості кожної стадії механізму і знаходиться чутливість найбільш цікавого і важливого параметру процесу до зміни вхідних величин.

Затримки полум'я в бідних сумішах $\text{CH}_4 - \text{O}_2$ чутливі до значень констант швидкостей реакцій з участю, наприклад, метану, особливо до констант швидкості реакцій зародження ланцюгів:



Реакція (1) ініціює процес горіння метану і сама на себе споживає біля 437 кДж/моль енергії, тоді як 1 моль метану при згорянні виділяє 803,6 кДж/моль, тобто більше половини енергії йде на ініціювання процесу горіння. Така автотермічність характерна для великій кількості процесів горіння вуглеводнів в кисневмісному дутті.

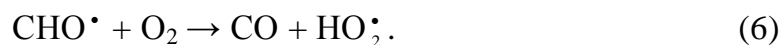
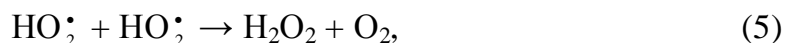
При добре розвинутому фронті полум'я взаємодія радикалів суттєва, оскільки концентрація активних центрів дуже висока.

Варнатц [1, 2] показав, що першочергові молекули вуглеводневого палива вступають в реакцію з O_2 , H^\bullet , O^\bullet та HO^\bullet . Алкільні радикали, які при цьому утворилися, дуже швидко розкладаються на менші за кількістю зв'язків С-С і алкени. Тільки найменші алкільні радикали (CH_3 і C_2H_5) відносно повільніше дисоціюють у порівнянні з реакцією рекомбінації, диспропорціонування і окиснення атомів і молекул кисню. Ця частина кінетичного механізму визначається швидкістю полум'я насичених і ненасичених вуглеводнів; вона також відповідальна за схожість властивостей таких процесів.

Велике значення при цьому набувають реакції продовження і розгалуження ланцюгу:



Реакцій обриву ланцюгових процесів призводять до затухання полум'я і недопалення палива:



Горіння вуглеводнів визначається головним чином стадіями, які не залежать від природи палива:



Електрокаталітичний процес полягає в обробці газоподібного палива і паливно-повітряної суміші електричним розрядом в присутності каталізатору, який знаходиться в зоні (або до зони) горіння. Нанесені на електрод шпінельні оксидні сполуки не дають можливості утворювати іскровий чи дуговий розряд.

Створюється нерівноважна низькотемпературна плазма, яка виникає під дією «повільних» електронів. Низькотемпературна плазма через високий вміст кисневмісних іонів і радикалів змінює канали перетворення вуглеводневої сировини в кінцеві продукти, а головне, знижує енергію активації реакцій (1) і (2), що призводить до синтезу кисневмісних радикалів, утворенню коливально-збуджувальних атомів і молекул кисню і вуглецевмісних сполук, виникнення негативно і позитивно заряджених іонів.

Опис методики дослідження.

Бар'єрний розряд створювали в спеціально сконструйованому генераторі радикалів, що складається з двох частин – електродів, розташованих на невеликій відстані один від одного (рис. 1). Конструктивно електроди виконані у вигляді двох коаксіально розташованих циліндрів, які приєднані до джерела змінного струму високої напруги. У зв'язку з необхідністю подачі в зону розряду парів води вибрано ефективний матеріал діелектрика, який має довготривалу стійкість до впливу парів води в розряді. Розрядний об'єм генератору радикалів становив 25 см^3 .

Дослідження процесу інтенсифікації горіння газоподібного палива в зоні тихого розряду проводили на лабораторній установці, яка складалася з балону, генератору радикалів, змішувача і пальника. Для запобігання горіння палива в самому каталізаторі, подача повітря здійснювалась над каталізатором. Через каталізатор пропускатися тільки газоподібне паливо.

Як газоподібне паливо використовували пропан-бутанову суміш. Експерименти проводили, як з сухим газоподібним паливом, так і з додаванням в паливо різних присадок. В якості сполук додавали пари води, CO_2 і їх поєднання. Засікали час нагріву певного об'єму води від початкової (температури $11,5 - 20,5\text{ }^\circ\text{C}$) до $98\text{ }^\circ\text{C}$. Об'єми води складали 50 чи 100 см^3 , напруга в генераторі радикалів змінювалась від 5 до 11 кВ. Кожне вимірювання повторювали з різницею не більше 3 – 4 хвилин мінімум 3 рази до відтворення результату. Витрати газоподібного палива становили 150, 200, 300 та 400 см^3 (час перебування в зоні розряду 0,036, 0,027, 0,018, 0,014 секунди).

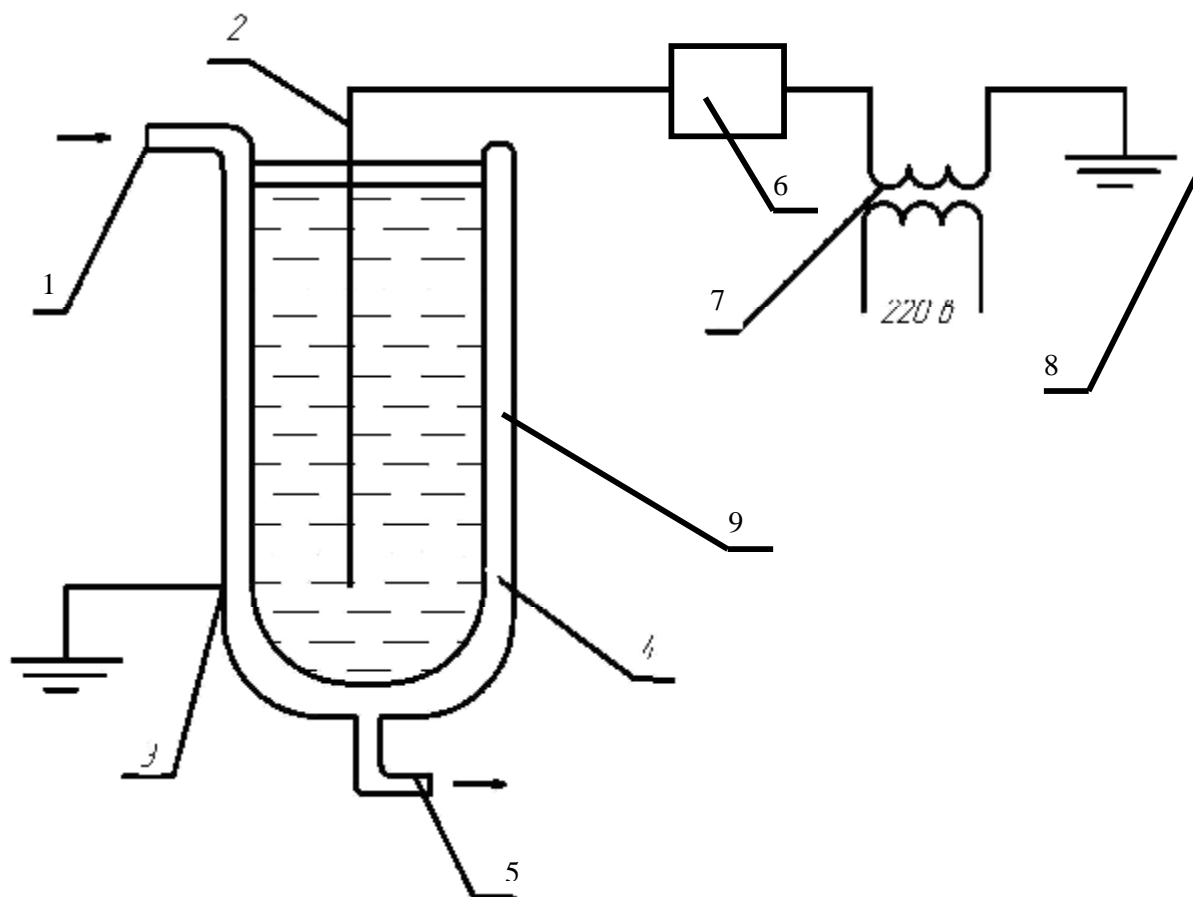


Рис. 1. Схема будови генератору радикалів

1 – вхідний штуцер; 2 – високовольний електрод; 3 – заземлюючий електрод;
 4 – розрядний проміжок; 5 – вихідний штуцер; 6 – перетворювач джерела
 живлення; 7 – підвищуючий трансформатор; 8 – заземлення; 9 – охолодження
 високовольного електроду.

Результати дослідження та їх обговорення.

Результати експерименту – це порівняння швидкості нагріву одного і того ж об'єму рідини (V) при постійній витраті палива і дуття без подачі напруги і з подачею її. За базовий час нагріву τ_0 брався час зміни температури від t_0 до t_k . Цю величину порівнювали з τ_i (нагрів від t_0 до t_k під дією розряду), визначеним як середньоарифметичне значення i -го компонента вимірювань. За результатами τ_0 і τ_i визначалися в відсотковому співвідношенні коефіцієнт часу нагріву η_i .

Як видно з таблиці найбільше значення коефіцієнту часу нагріву η_i досягається при використанні чистого газоподібного палива без додавання до нього домішок.

Таблиця

Горіння пропан-бутанової суміші з використання тихого розряду

№ п/п	Умови	t_0 , °C	V, см ³	τ_0 , с	Напруга обробки, кВ															
					5		6		7		8		9		10		11			
					τ_i , с	η_i , %	τ_i , с	η_i , %	τ_i , с	η_i , %	τ_i , с	η_i , %	τ_i , с	η_i , %	τ_i , с	η_i , %	τ_i , с	η_i , %	τ_i , с	η_i , %
1	без H ₂ O	20,5	100	364	340	6,6	311	14,6	323	11,2	328	10	328	10	-	-	-	-	-	-
2	з H ₂ O	20,5	100	326	328	0	309	5,2	320	2	326	0	-	-	-	-	-	-	-	-
3	без H ₂ O	20,5	100	433	405	6,5	370	14,5	385	11,1	390	10	381	12	424	2	376	13	-	-
4	з H ₂ O	19,5	100	400	361	9,8	381	4,8	400	0	385	3,8	390	2,5	360	10	379	5,3	-	-
5	з CO ₂	20	100	490	444	9,4	425	13,3	451	8	443	9,6	434	11,4	441	10	447	8,8	-	-
6	с H ₂ O	11,5	50	172	-	-	162	5,8	161	6,4	163	5,2	171	0,6	169	1,7	-	-	-	-
7	с H ₂ O	11,5	50	216	-	-	200	7,4	192	11,1	203	6	216	0	216	0	-	-	-	-
8	с H ₂ O	13,5	50	280	-	-	286	-2,1	296	-5,7	240	14,3	245	12,5	-	-	-	-	-	-
9	CO ₂ +H ₂ O	18,5	100	285	-	-	290	-1,7	295	-3,5	320	2,2	319	-12	-	-	-	-	-	-

Максимальне η_i досягає 14,6 % при напрузі 6 кВ. При додаванні до палива парів води спостерігається зменшення η_i і їх значення досягає лише 5,2 % при тій же напрузі. При додаванні вуглекислого газу відмічалось зростання η_i , але він не досягає тих значень, що при спалюванні чистого газоподібного палива. Необхідно відмітити, що зниження значення коефіцієнту часу нагріву при умовах експерименту пропорційно економії газоподібного палива. Одночасне додавання до палива парів води і вуглекислого газу (моделювання додавання димових газів) не дає зниження η_i , що пов'язано з протіканням побічних реакцій, які зменшують вихід радикалів CH_3^* , що в свою чергу зменшує ефект від інтенсифікації процесу горіння.

На інтенсифікацію процесу горіння суттєво впливає напруга розряду. Як вже вказувалося, найбільша економія палива при вибраній частоті струму досягається при напрузі 6 кВ. При значно вищій напрузі ефект економії падає за рахунок енергетично недоцільного протікання реакцій розкладання вуглеводнів. Використання меншої напруги неможливе – недостатньо енергії для утворення лавини електронів в зоні бар'єрного розряду.

Також на інтенсифікацію процесу горіння впливає час перебування в зоні розряду. Як видно з таблиці найбільш оптимальний час перебування в зоні розряду становить 0,018 секунди. При малому часі перебування в зоні розряду ефект зменшує через неповне протікання вторинних реакцій при інтенсифікації горіння, а при часі перебування в зоні розряду 0,036 секунди ефект

зменшується за рахунок ініціювання наступних реакцій руйнування вуглеводнів. При подальшому зменшенні часу перебування в зоні розряду спостерігається зменшення ефекту; зменшується також вплив напруги за рахунок того, що паливо неодноразово обробляється стримерами за весь час перебування в зоні розряду.

Суттєво впливає на інтенсифікацію процесу горіння газоподібного палива і каталізатор.

Як видно з рис. 2 найбільша ефективність досягається при використанні каталізатору зразка 2.

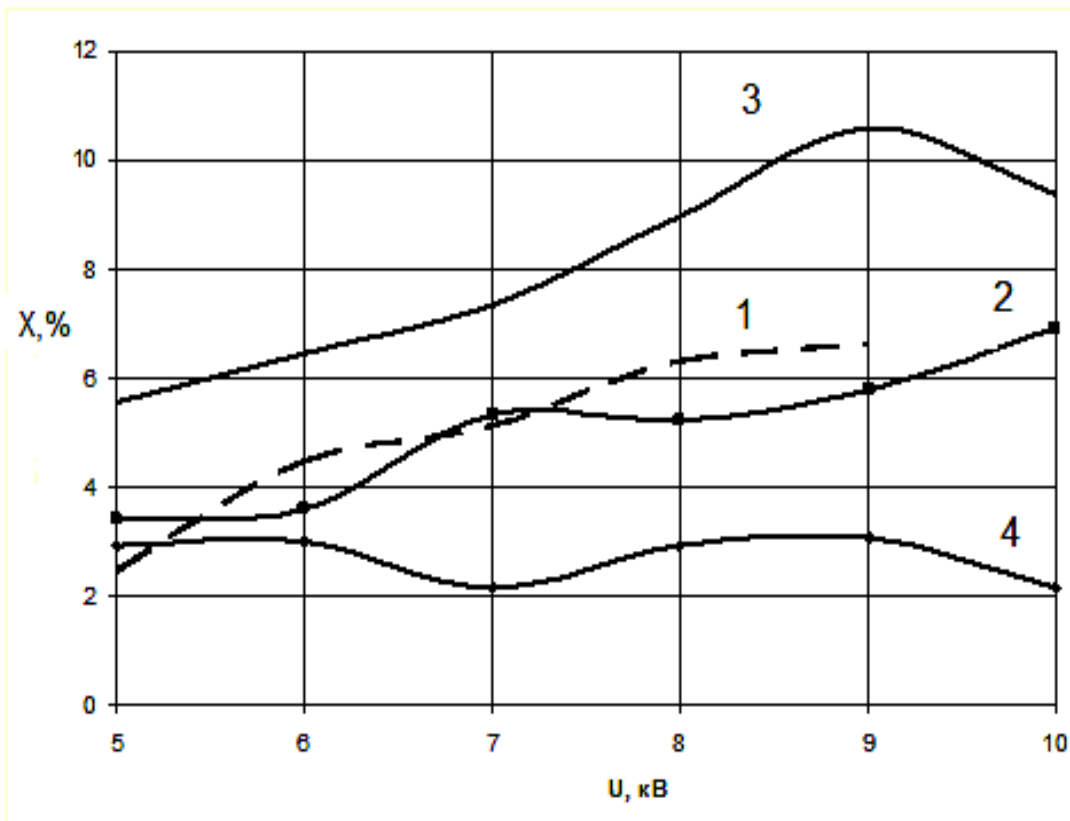


Рис. 2. Порівняльний аналіз ефективності електрокаталізу при використанні різних зразків каталізатору:

1 – без каталізатору; 2 – зразок 1; 3 – зразок 2; 4 – зразок 3

Також високу ефективність має зразок 1, але при ньому значно підвищуються витрати енергії, що зводить до нуля весь ефект інтенсифікації. Зразок 3 значно знижує ефективність процесу інтенсифікації. Споживаєма потужність для наведених дослідів в середньому складає $5 - 6 \cdot 10^{-3}$ Вт.

Виходячи з отриманих результатів досліджень при використанні бар'єрного розряду для пальників зі значно більшими витратами пального,

необхідне створення великих за розміром генераторів радикалів, що в свою чергу значно підвищує потужність, яка споживається і значно зменшує ефект.

Наступним етапом було дослідження інтенсифікації процесу горіння газоподібного палива на стендовій установці. Установка складалася з котла потужністю 12 кВт на якому змонтовано керамічну камеру і систему підготовки палива. В якості палива використовували пропан-бутанову суміш. Витрати пального становили $60 \text{ дм}^3/\text{хв}$.

На сам котел змонтована система циркуляції води, яка складалася з циркуляційної ємності діаметром 200 мм і висотою 1000 мм, яка під'єднана до котла у верхній і нижній частині за допомогою труб діаметром 50 мм. В цю систему залито 100 дм^3 дистильованої води. Температуру води визначали в циркуляційній ємності за допомогою промислового термометру розширення з точністю $\pm 1^\circ\text{C}$.

На рис. 3 представлені результати досліджень при використанні електродів без наплення, а на рис. 4 і рис. 5 представлені результати досліджень при використанні електродів з напленням на їх поверхню оксиду алюмінію.

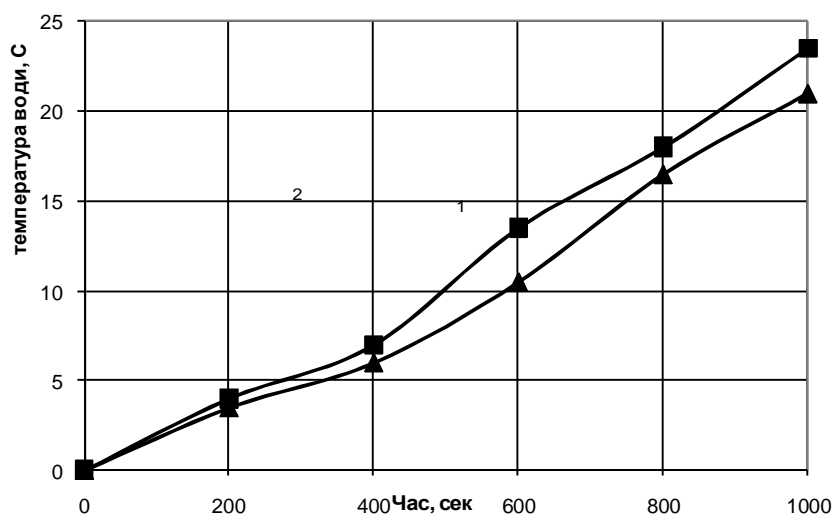


Рис. 3. Залежність зміни температури води при спалюванні газоподібного палива на електродах без наплення:
1 – без обробки; 2 – з обробкою

Як видно з рис. 3 при використанні електродів без наплення спостерігається поступове збільшення різниці температур при одному і тому ж часі. При використанні електродів з нанесенням каталітичної підложки (оксиду

алюмінію) також спостерігається поступове збільшення різниці температур при одному і тому ж часі, але ця різниця значно більша ніж при використанні електродів без наплення.

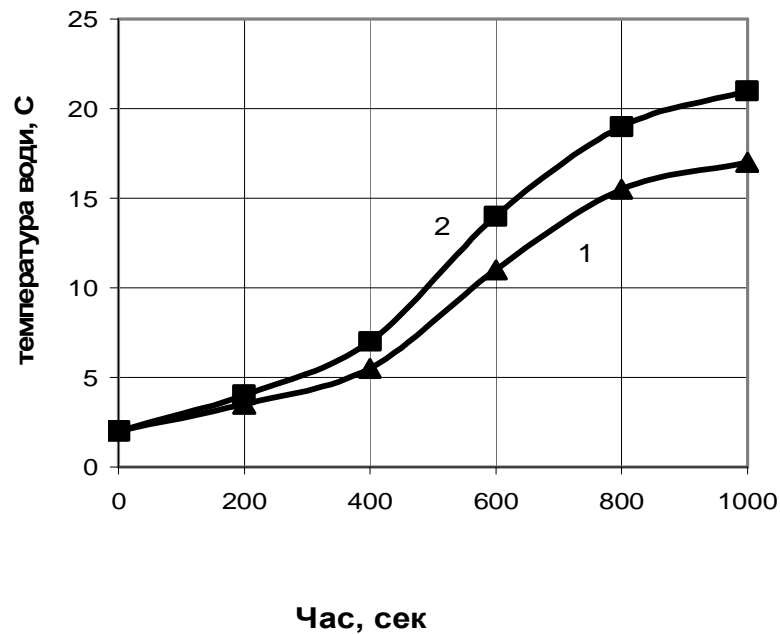


Рис. 4. Залежність зміни температури води при спалюванні газоподібного палива на електродах з напленням підложки:
1 – без обробки; 2 – з обробкою.

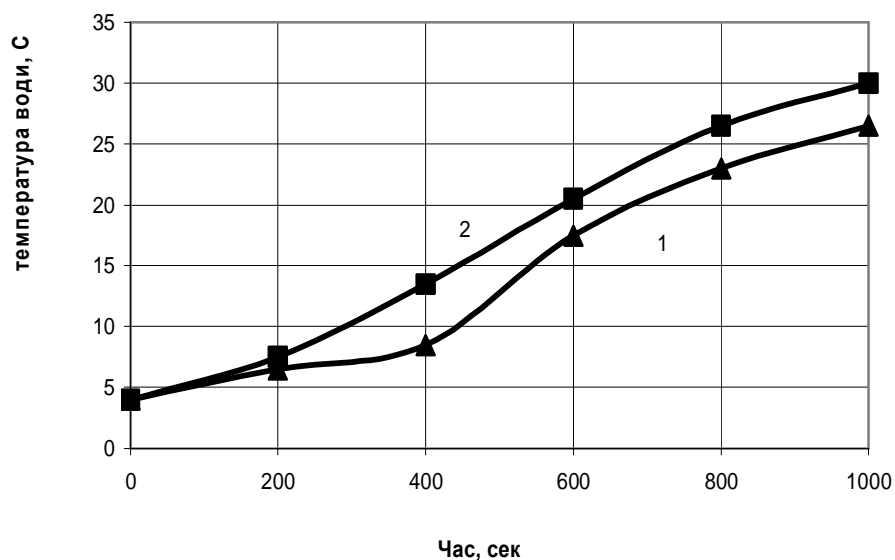


Рис.5. Залежність зміни температури води при спалюванні газоподібного палива на електродах з напленням підложки і каталізатору:
1 – без обробки; 2 – з обробкою.

З рис. 3 видно, що обробка газоподібного палива електрокаталітичним методом з використанням газового розряду дозволяє досягнути економії палива до 15 – 16 % без напilenня на електроди каталізатору, і 25 – 28 % економії при нанесенні на електроди оксиду алюмінію. Крім того використання даного виду розряду дозволяє значно зменшити розміри контактних апаратів для електрокаталітичної активації газоподібного палива.

Висновки.

Виходячи зі сказаного можна стверджувати:

- згідно літературних джерел перша стадія горіння будь-якого палива ініціюється ендотермічною реакцією $C_mH_{2m+2} + M \rightarrow C_mH_{m-1} + H^{\bullet}$, яка споживає біля 43700 кДж/моль енергії, що становить, більше половини від всієї кількості енергії, що утворюється в зоні бар'єрного розряду при спалюванні вуглеводнів;
- електрокаталітична інтенсифікація горіння дає можливість знизити енергетичний ефект процесу первинного розкладання вуглеводнів;
- при використанні електрокаталітичної активації процесу горіння в промислових умовах можливо збільшити продуктивність існуючих котлоагрегатів до 16 % і більше без збільшення витрат пального і, як наслідок, знизити собівартість тепла, що виробляється, на ту ж величину;
- на процес електрокаталітичної інтенсифікації впливає час обробки, частота струму, напруга розряду, каталізатор.

Список літератури: 1. Варнатц Ю. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ / Ю. Варнатц, У. Маас, Р. Диббл; [пер. с англ. Г.Л. Агафонова]; под ред. П.А. Власова. – М.: Физматлит, 2003. – 352 с. 2. Гардинер У. Химия горения / [У. Гардинер, Г. Диксон-Люис мл., Р.И. Целнер и др.]; под ред. У. Гардинера. – М.: Мир, 1988. – 464 с. 3. Зельдович Я.Б. Математическая теория горения и взрыва / [Я.Б. Зельдович, Г.И. Баренблат, В.Б. Либрович, Г.М. Махвиладзе]. – М: Наука, 1980. – 478 с.

Надійшла до редколегії 22.03.10